

附件五：

《水质 总氮的测定 连续流动分析法》

（征求意见稿）编制说明

《水质 总氮的测定 连续流动分析法》编制组

二〇一〇年九月

项目名称：水质 总氮的测定 连续流动分析法

项目统一编号：960

承担单位：苏州市环境监测中心站

编制组主要成员：吕清、洪维民、吴福全、梁柱、杨倩、顾海东

标准所技术管理负责人：周羽化、黄翠芳

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制修订的必要性分析.....	1
2.1 总氮的环境危害.....	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3. 国内外相关流动分析方法研究.....	3
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
4. 标准制修订的基本原则和技术路线.....	5
4.1 标准制修订的基本原则.....	5
4.2 标准制修订的技术路线.....	5
5 方法研究报告.....	6
5.1 方法研究的目标.....	6
5.2 方法原理.....	6
5.3 干扰和消除.....	7
5.4 试剂和材料.....	7
5.5 仪器和设备.....	7
5.6 样品.....	8
5.7 分析步骤.....	8
5.8 结果计算与表示.....	12
5.9 质量控制和质量保证.....	12
5.10 注意事项.....	13
6 方法验证.....	14
6.1 方法验证方案.....	14
6.2 方法验证过程.....	14
7 标准实施建议.....	15
8 参考文献.....	15
附：方法验证报告.....	16

《水质 总氮的测定 连续流动分析法》编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

2007年7月，原国家环保总局公布了《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号），下达了关于制订《水质 总氮的测定 连续流动分析和流动注入分析法》的标准项目计划，项目统一编号为960，任务承担单位为苏州市环境监测中心站。

1.2 工作过程

接到原国家环保总局的通知和项目计划后，苏州市环境监测中心站成立了标准编制组，并立即开展了前期调研工作。在平台项目的基础上，标准编制组主要调查了连续流动分析法和流动注入法测定总氮的国内外发展情况，选择两种分析方法中有代表性的仪器进行方法研究，结合国内水质监测需求初步确定方法适用范围、方法测量范围等，与相关单位进行了合作意向的商讨。在此基础上，编写了标准的开题论证报告和标准草案。

2009年7月，本标准开题论证和标准草案通过了环保部科技标准司组织的专家论证，论证委员会提出了对标准名称的修改，认为：鉴于“连续流动分析法”和“流动注射分析法”原理不同，将标准名称改为《水质 总氮的测定 连续流动分析法》和《水质 总氮的测定 流动注射分析法》。

标准编制组按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准征求意见稿及编制说明的编制工作。

2. 标准制修订的必要性分析

2.1 总氮的环境危害

2.1.1 总氮的基本理化性质

总氮为硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮与有机氮的总和。

水中硝酸盐是在有氧环境下，亚硝氮、氨氮等各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化合物，也是含氮有机物经无机化作用最终的分解产物。亚硝酸盐可经氧化而生成硝酸盐，硝酸盐在无氧环境中，也可受微生物的作用而还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐是氮循环的中间产物，不稳定。根据水环境条件，可被氧化成硝酸盐，也可被还原成氨。

氨氮以游离氨或铵盐形式存在于水中，两者的组成比取决于水的pH值和水温。当pH

值较高时，游离氨的比例较高。反之，则铵盐的比例高，水温则相反。水中氨氮的来源主要为生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物。在无氧环境中，水中存在的亚硝酸盐亦可受微生物作用还原为氨。在有氧环境中，水中氨亦可转变为亚硝酸盐，继而转变为硝酸盐。

有机氮化合物种类繁多，广泛存在于自然界和人类社会。主要包括蛋白质、氨基酸、核酸、尿素以及大量合成的、氮为负三价的有机氮化合物，还有叠氮、联氨、偶氮、胂、腈、硝基、亚硝基类含氮化合物。

2.1.2 总氮的环境危害

大量生活污水、农田排水或含氮工业废水排入水体，使水中有机氮和各种无机氮化物含量增加，生物和微生物类的大量繁殖，消耗水中溶解氧，使水体质量恶化。湖泊、水库中含有超标的氮、磷类物质时，造成浮游植物繁殖旺盛，出现富营养化状态。因此，总氮是反映水体富营养化的主要指标，也是衡量水质的重要指标之一。掌握总氮排放量、分布状况以及主要来源，对控制水体富营养化、改善水质具有十分重要的意义。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的总氮监测要求

我国现行的环境质量和排放标准中，涉及水质中总氮指标的有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889-2008)、《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2008)、《纸浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008)、《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)、《羽绒工业水污染物排放标准》(GB21901-2008)、《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB21902-2008)、《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB21903-2008)、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB21904-2008)、《提取类制药工业水污染物排放标准》(GB21905-2008)、《中药类制药工业水污染物排放标准》(GB21906-2008)、《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008)、《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》(GB21908-2008)、《制糖工业水污染物排放标准》(GB21909-2008)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002)等。其中《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定集中式生活饮用水地表水源地中总氮(湖、库)含量I类至V类水的限值为 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)将总氮列为必须执行的基本控制项目，最高允许排放浓度(日均值)，一级标准中A标准 15 mg/L、B标准 20mg/L。《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)中表 2“现有和新建生活垃圾填埋场水污染物排放浓度限值”中总氮为

40mg/L，表 3 针对特别保护措施的地区的特别排放限值中将总氮限值为 20mg/L。

在 2008 年新发布的《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2008)等十二项行业污染物排放标准中全部将总氮列为现有和新建企业的废水总排放口的污染物监测和控制因子，还针对需要特别保护地区执行水污染特别排放限值，总氮特别排放限值为 10~15 mg/L。《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921-2002)中对于再生水作为景观环境用水时，总氮限值为 15mg/L。

《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91—2002)^[1]把总氮列为河流、湖泊水库和集中式饮用水源地的必测项目。宾馆、饭店、游乐场所及公共服务行业、合成氨、卫生用品制造业、发酵和酿造业、生活污水、医院污水等排水单位，也把总氮列为必测项目。

标准规定的分析方法基本为《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾-消解紫外分光光度法》(GB11894—89)，2008 年制定的排放标准中总氮的测定分析方法增加了《水质 总氮的测定气相分子吸收光谱法》(HJ/T199-2005)。虽然 GB11894—89 方法仅适用于地面水和地下水的测定，且测定上限为 4.0mg/L，对于废水的测定不太适合，但由于检测方法的单一，所有污水、工业废水排放标准中对总氮测定的方法都使用 GB11894—89，所以新方法的制定非常必要。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的总氮监测要求

由原国家环保总局、发展改革委、财政部、建设部、水利部联合制定的《关于加强重点湖泊水环境保护工作的意见》(国办发〔2008〕4 号)中明确规定，在重点湖泊流域内城镇新建、在建污水处理厂都要配套建设脱氮除磷设施，保证出水水质达到一级排放标准；已建污水处理厂要在 2010 年年底完成脱氮除磷改造，出水水质达到规定的排放标准。

2006 年 10 月，国务院印发了《关于开展第一次全国污染源普查的通知》(国发[2006]36 号)，决定于 2006 年第四季度至 2009 年开展第一次全国污染源普查。通知规定，在城镇污水处理厂除测定基本监测项目外，加测 BOD₅和总氮。

3. 国内外相关流动分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外标准分析方法的特点、应用情况

通过标准查新，国外相关标准分析方法有 EPA 方法 351.1~351.2，荷兰标准《紫外消解测定氮化合物 连续流动分光光度法》NEN6643 及《水质 氮的测定》NEN-EN-ISO11905-1，《水质 氮的测定 根据氧化氮的氧化测定结合氮》(BS EN 12260-2003)、《水质 氮含量的测定 随着氧化氮的形成测定结合氮》(DIN EN 12260-2003)、《水质 氮的测定 用戴氏合金

还原后的催化消化》(JIS K0400-45-10-2000)、ISO29441 水质 总氮的测定 在线紫外消解流动分光光度分析法(连续流动分析法 CFA 和流动注射分析法 FIA)(2008 年版标准草案)等。

而相关标准分析方法 ISO29441 水质 总氮的测定 在线紫外消解流动分光光度分析法(连续流动分析 CFA 和流动注射分析 FIA)标准草案,适用于地下水、饮用水、地面水及废水等水中总氮的测定,检测范围为 2~20mg/L,具有科学性、分析范围广、操作简单等特点,具有一定的先进性。由于流动分析方法是利用流动分析仪进行的全自动的湿化学分析方法,方法应用主要体现在流动分析仪的市场占有率,国外对该方法的研究有 50 多年历史,因此无论从质还是量上来说,国外对流动分析仪的应用比国内要领先。目前进口的一些流动分析仪分析方法,大多依据这些标准。

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

国外对连续流动分析技术(CFA)的研究有 50 多年历史,连续流动分析技术(CFA)的设计理念于 1957 年被提出,并于 1960 年由美国 Technicon 公司正式生产出世界第一台应用型的仪器,由于它能够将大多数复杂的化学测试过程固定在一台精密控制的仪器上,全自动,快速准确地运行,因此很快成为大多数工业行业通用的标准化学分析方法。它是采用连续流动原理,用均匀的空气泡将样品与样品隔开,标准样品和未知样品通过同样的预处理和同样的测试环境,通过对吸光度的比较,得出分析结果,该方法是一种要求反应完全(稳态)情况下的测试方法。

经过近 50 多年的发展,CFA 技术已被广泛应用于欧美的环保、医药、水处理、烟草、食品饮料等领域。近几年流动分析仪在我国的烟草、啤酒、水质自动站、科研院校和环境监测领域的应用也日益广泛。

流动分析仪具有分析速度快,准确度、精密度高,重现性好,检出限低,检测浓度范围大,自动进样,操作简单,样品和试剂消耗量小以及可以与多种检测手段相结合等一系列优点,有些型号的仪器具有在线预处理功能,使整个分析过程全自动,在检测大批量的样品上有明显的优势。

随着科技的发展,流动分析仪也经历了几次大的技术突破,经历从数据由记录仪在坐标纸上画峰形峰高,手工计算,到计算机处理模拟信号,进行自动计算。而目前发展到高分辨率数模转换时代,大大提高了分析精度。

3.1.3 与本方法标准的关系

本方法标准参考 EPA351.1、351.2、ISO29441 等国际标准。

3.2 国内相关分析方法研究

目前，总氮测定通常采用过硫酸钾氧化使有机氮和无机氮化合物转变为硝酸盐后。再以紫外法、偶氮比色法、离子色谱法或气相分子吸收法进行测定。国标方法有：

《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB11894-89)，适用于分析地面水和地下水，方法的检出限为0.05mg/L，测定上限为4.0mg/L。

《水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T199-2005)，适用于地表水、水库、湖泊、江河水中总氮的测定。检出限0.050mg/L，测定下限0.200mg/L，测定上限100mg/L。

有关流动分析方法研究，国内相关杂志上世纪90年代后期，开始有流动分析技术的应用报道。2007年，王慧丽^[2]报道了磺胺 / NEDD流动分析法测定水中总氮，方法测定上限10.0mg/L，回收率为96%~103%，相对标准偏差小于1.2%。

据报道国内的一些高校和科研单位如华东理工大学、淮北煤炭师范学院、陕西师范大学、北京有色金属研究总院、沈阳肇发自动分析研究所等自行研制了流动分析仪，但还没有规模化生产，现在有北京吉天仪器公司生产流动注射分析仪。国内用户目前使用的大多是国外品牌仪器。国外专业的仪器生产厂家对各种水质样品检测开发有符合标准的成熟的分析方法。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)的要求，以国内外标准文献为基础而编制；

(2) 方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《污水综合排放标准》(GB8978-1996)等相关环保标准和环保工作的要求；

(3) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；

(4) 方法具有可行性和可操作性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图1。

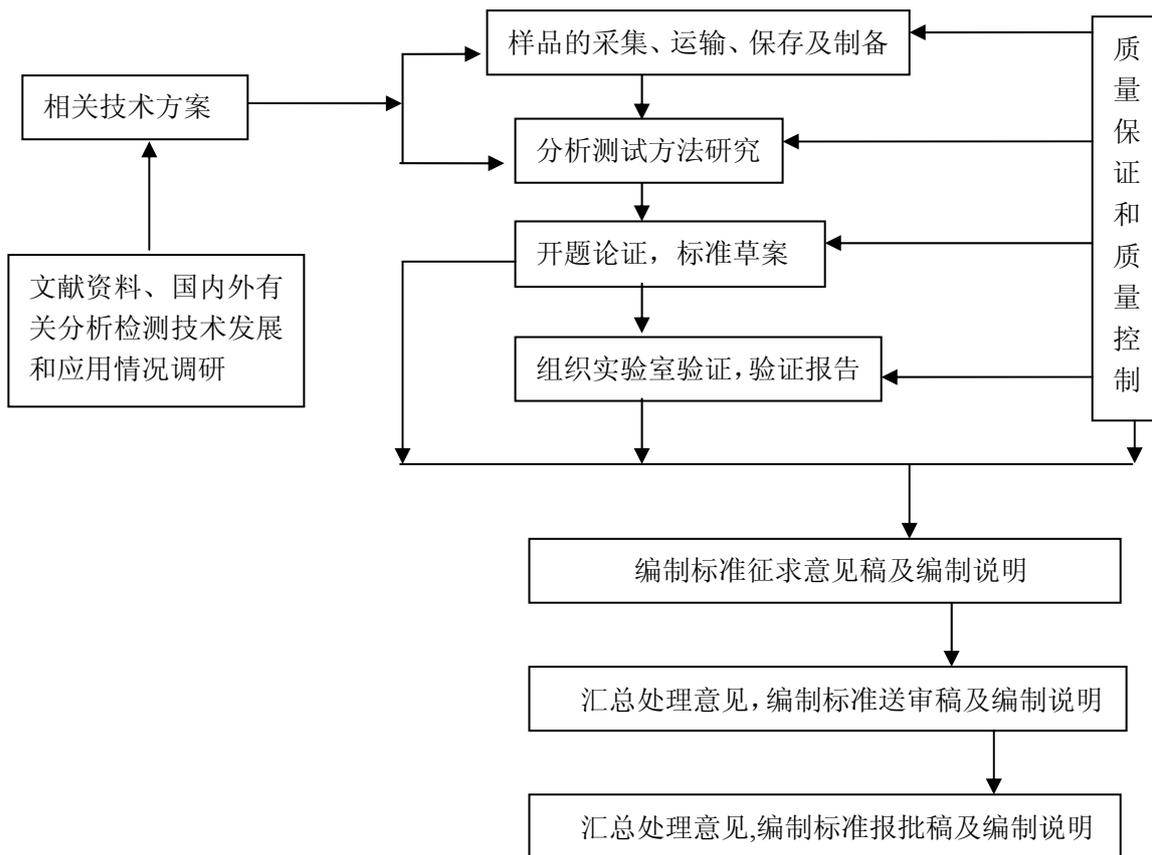


图 1 本标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总氮的测定。
- (2) 通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等相关环保控制标准和重点环保工作中对总氮的测定要求。

制定后的标准，方法的检出限为 0.04mg/L，测定范围在 0.16~10.0mg/L。检出限低于现有的国标方法，测定范围大于 GB11894-89，能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

5.2 方法原理

本标准方法是利用流动分析仪完成水中总氮含量测试的分析方法。

5.2.1 连续流动分析仪工作原理

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入分析模块，并在密闭的管路中按特定的顺序和比例混合，进行蒸馏、消解、萃取等反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测，测定试样中被测物质含量。

5.2.2 方法化学反应原理

试样与硼酸缓冲溶液混合，加入过硫酸钾后进入紫外消解系统，含氮化合物氧化成硝酸根离子，并经镉柱还原为亚硝酸根离子。亚硝酸根离子与盐酸萘乙二胺反应生成紫红色化合物，在 540nm 处比色测定。

5.3 干扰和消除

5.3.1 铁、铜、铬等金属离子的存在，会对总氮的测定结果产生负干扰，可加 1g/L 的 EDTA 溶液来消除。

5.3.2 样品的浊度或色度有干扰，可通过分析模块中的透析单元（透析膜）来消除。

5.3.3 水样中存在较多的固体或悬浮物（颗粒直径大于100 μm ），而且颗粒物没有完全进入紫外消解单元时，会导致分析结果偏低。可以通过匀质机减小颗粒物的大小，以获得具有代表性的试样来减少这种误差。

5.4 试剂和材料

本方法重要试剂过硫酸钾国产的一般含氮化合物达 0.002%~0.005%，但近二年国产试剂的含氮量大多达不到检测要求，有的含氮量高达 0.01%，使试剂空白很高，且空白值重现性差，无法满足检测要求。因此，当过硫酸钾含氮化合物高于 0.005%时，须经提纯后使用，提纯方法按开题论证会专家意见，编制了资料性附录 A。

造成空白高的试剂还有国产氯化铵，氯化铵用于配制缓冲溶液，试验表明，氯化铵的质量对总氮测定影响很大。

此外，测定总氮时也必须用无氨水配置各种试剂，且各种酸类及酸溶液必须及时盖紧，防止氨气进入。

镉柱起还原作用，其质量的好坏对分析影响较大，因此，在标准文本资料性附录 B 编制了镉粒的活化和填充，在质量控制和质量保证一节编制了进行镉柱还原能力检验的内容。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采用连续流动分析仪（配置总氮化学反应模块）。包括：自动进样器，化学分析单元、比色检测单元、数据处理单元。

(1) 自动进样器：由取样针和样品盘构成。根据需要，可配置自动稀释器。

(2) 化学分析单元

试剂容器：采用耐热性、耐试剂侵蚀性良好的聚乙烯材料

蠕动泵：带有渗漏检测器、空气泵和冷却风扇。

歧管、泵管、混合反应圈：用于气泡、试样和试剂的导入、传输及混合，采用具有化学惰性的玻璃、聚乙烯材料

加热池：带有在不同温度下恒温的控温装置，调节温度107 （精确至±1 ）

紫外消解：由紫外灯和石英玻璃的反应圈构成。紫外灯功率 30W、波长 190nm-360nm。

透析器：由透析膜和透析架构成。透析膜允许小的离子或分子通过，大的有色化合物、蛋白质、脂肪以及悬浮颗粒物不得透过。可透析的最大分子量约 10000 道尔顿。

镉柱：镉粒大小为 0.3~1.0mm（过筛。）

检测单元：由数字式光度计、流动检测池、滤光片构成。流动检测池光程为 50mm。

数据处理单元：数/模转换器、计算机和打印机。

5.5.2 蠕动泵转速、泵管管径、加热温度按照仪器说明书选定，必要时根据实际检测情况进行调整。

5.6 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。

采样前用水清洗所有接触样品的器皿。将水样采集于聚乙烯或玻璃瓶中，加浓硫酸酸化至 $\text{pH} \leq 2$ ，4 以下可保存 28d，或 4 以下不加任何试剂保存 24h。

5.7 分析步骤

本标准按照 HJ 168 的要求确定分析步骤，包括分析准备、校准及样品测试（包括空白试验。）

5.7.1 分析准备

仪器的调试按仪器说明书的要求进行。按开机顺序启动分析系统，编制样品分析表，等待基线走稳开始分析程序。

5.7.2 校准

（1）校准系列的制备

分别移取适量的硝酸钾标准溶液于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。总氮质量浓度分别为：1.00mg/L、2.00mg/L、4.00mg/L、6.00mg/L、8.00mg/L、10.00mg/L。见表1。

（2）初始校准曲线的绘制

取约 10ml 标准系列溶液和无氨水，分别置于样品杯中，由进样器按程序依次取样，由标准系列得到相应的测定信号值（相对峰高）以测定信号值（相对峰高）为纵坐标，对应的总氮浓度（以 N 计）为横坐标，绘制校准曲线。见表1。

表 1 总氮空白值测定及校准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	
第一天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	相对峰高	532	777	257	105916	219599	387973	546748	874208	109841	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 109499x + 102$									
第二天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	相对峰高	293	546	2773	104656	202533	409191	615016	821622	102303	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 102662x + 566$									
第三天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	相对峰高	1581	785	1449	104383	213741	433465	652042	869990	108502	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 109690x + 55$									
第四天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	相对峰高	69	1060	2052	101295	198178	405474	609348	810546	100407	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 100956x + 440$									
第五天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	
	相对峰高	270	299	986	97600	197557	402304	609264	808868	996154	
	标准曲线	$\gamma = 0.9999$ $y = 100675x + 74$									
空白测定结果 (mg/L)		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00

5.7.3 测定

进行样品分析时，当试剂等实验条件没有变化时，不必每批样品均做校准曲线，而可以采用带标准点的方式来保证样品分析的准确性。但每批样均要带全程序空白样。

按照与绘制校准曲线相同测定条件下，取约 10ml 的试样进行测定。记录测定信号值（相对峰高）。

样品分析顺序示例，见图 2。



图 2 样品分析示例图

5.7.4 检出限的测定

按照样品分析的全部步骤，对浓度值（含量）为估计方法检出限值 2-5 倍的样品进行 7

次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按下列公式计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； N 为重复分析的样品数，连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t(6, 0.99) = 3.143$ 。

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的检出限都进行了测定。

方法编制单位实验室内检出限见表 2。

表 2 本方法测定总氮的检出限和测定范围

平行样		试样 0.15 mg/L
测定结果 mg/L	1	0.151
	2	0.155
	3	0.152
	4	0.147
	5	0.162
	6	0.152
	7	0.160
平均值 \bar{x} , mg/L		0.154
标准偏差 S , mg/L		0.0053
相对标准偏差, %		3.14
检出限, mg/L		0.017
测定下限, mg/L		0.068
测定上限, mg/L		10.0

5.7.5 精密度和准确度

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的精密度和准确度都进行了验证。

(1) 方法编制单位实验室内精密度测定见表 3。

表 3 精密度测定

平行号		试样					
		0.1c		0.5c		0.9c	
测定结果 mg/L	1	1.030	1.031	5.017	5.134	8.874	9.026
	2	1.010	1.031	5.087	5.177	8.889	9.030
	3	1.054	1.033	5.049	5.102	8.886	8.981
	4	1.065	1.064	5.056	5.031	8.915	8.932
	5	1.068	1.048	5.107	5.109	8.861	8.966
	6	1.067	1.052	5.113	5.116	8.936	8.878
平均值 \bar{x} , mg/L		1.05		5.09		8.93	
标准偏差 S , mg/L		0.019		0.046		0.058	
相对标准偏差, %		1.80		0.90		0.65	

(2) 方法编制单位实验室内准确度测定见表 4、表 5

表 4 国家有证标准物质的测定

平行号		有证标准物质/标准样品		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/L)	1	0.509	3.01	1.24
	2	0.490	3.00	1.20
	3	0.492	3.09	1.15
	4	0.520	3.04	1.21
	5	0.509	3.07	1.17
	6	0.490	3.04	1.15
平均值 \bar{x} , mg/L		0.502	3.04	1.19
有证标准物质浓度 μ_a , mg/L		0.505±0.062 (编号 203220)	2.99±0.16 (编号 203219)	1.22±0.09 (编号 203218)
相对误差, RE		-0.59%	1.7%	-2.4%

(3)方法编制单位实验室内实际样品测定。

表 5 总氮实际样品测定

平行号		样品					
		样 1		样 2		样 3	
测定结果 mg/L	1	2.344	2.322	4.683	4.705	8.027	8.050
	2	2.342	2.324	4.696	4.646	8.084	8.067
	3	2.363	2.355	4.701	4.687	8.096	8.045
	4	2.314	2.358	4.719	4.663	8.045	8.042
	5	2.309	2.342	4.721	4.584	8.007	8.064
	6	2.331	2.354	4.680	4.569	7.959	8.073
平均值 \bar{x} , mg/L		0.344	2.334	2.342	4.700	4.642	8.036
标准偏差 S , mg/L		0.0027	0.020	0.016	0.017	0.055	0.051
相对标准偏差 (%)		0.78	0.86	0.68	0.36	1.18	0.63
加标回收率%	样品含量, mg/L	4.557	4.562	8.429	8.409	12.35	12.37
	加标量, mg/L	2.000	2.000	4.000	4.000	4.000	4.000
	回收量, mg/L	2.223	2.222	3.729	3.767	4.314	4.313
	回收率, %	111	111	93.2	94.2	108	108

5.7.6 方法比对

选择标准溶液、地表水、生活污水、工业废水等不同类型的水样，采用《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(GB 11894) (国标法) 和连续流动分析法进行测试，测试结果见表 6。经 t 检验，总氮测定连续流动分析法与国标法对水样的测定结果无明显差异($t_{0.05(13)}=2.16$, $|t|=1.44 < t_{0.05(13)}$)。

表 6 与国标方法比对测试数据

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
自配标准溶液, mg/L	4.99	5.04	-1.0
地表水 (悬浮固体较多)	8.35	8.74	-4.5
地表水 (悬浮固体少)	2.30	2.54	-9.4
生活废水 (悬浮固体较多)	7.74	8.65	-10.5
生活废水 (悬浮固体少)	5.02	4.70	6.8
印染废水 (悬浮固体较多)	4.50	4.17	7.9
印染废水 (悬浮固体少)	3.46	3.58	-3.4
化工废水 (悬浮固体较多)	5.58	5.99	-6.8

化工废水（悬浮固体少）	3.68	3.49	5.4
电镀废水（悬浮固体较多）	3.86	3.90	-1.0
电镀废水（悬浮固体少）	2.94	2.83	3.9
制药废水（悬浮固体较多）	2.48	2.84	-12.7
制药废水（悬浮固体少）	1.76	1.84	-4.3
地下水	2.07	2.20	-5.9

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

水样中的总氮浓度（以 N 计，mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (1)$$

式中：

ρ —— 样品中总氮的浓度，mg/L；

ρ_1 —— 由校准曲线查出的总氮浓度，mg/L；

f —— 稀释比。

5.8.2 结果表示

计算结果总氮浓度小于 1mg/L 时，保留 2 位有效数字，大于等于 1mg/L 时，保留小数点后 2 位。

5.9 质量控制和质量保证

5.9.1 空白检查

每批样品分析需至少做 1 个全程序空白，要求空白值不得超过方法检出限。若超出，则说明实验室环境、试剂、容器等被污染，须查明原因，采取纠正措施后，方可继续分析样品。

5.9.2 仪器的漂移校正（Drift）和基线校正（Wash）

漂移校正用校准曲线的一个浓度点（一般采用第三浓度点），来检查仪器灵敏度和线性，一般每分析 10 个样品分析一次。测试期间，标准偏差应小于 5%。

基线校正用纯水，一般在漂移校正之后，每分析 10 个样品进行一次，当分析样品浓度波动大或无法估计浓度时，可根据需要增加校准次数。

5.9.3 相关性检验、精密度控制、准确度控制

5.9.3.1 相关性检验

校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

5.9.3.2 精密度控制

每批样品分析必须做 10%的室内平行双样，样品较少时，每批样品应至少做一份样品的平行双样。

测定平行双样的相对允许差符合规定质控的要求最终结果以双样测试值的均值报出。若双样测试值超过规定允许差时，在样品保质期内，增加测试次数，取连续两次经检验合格的测试均值报出。

5.9.3.3 准确度控制

采用标准物质或质控样品作为准确度控制手段。每批样品分析应带有一个已知浓度的质控样品，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%，标准物质测试结果应控制在95%~105%。实验室自行配制的质控样，要注意与国家标准物质的比对。

每批样品分析必须做10%的加标回收样（MS），加标浓度为原样品浓度的0.5倍~2倍，加标后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值，加标回收率应在80~120%之间。

5.9.4 紫外消解效率检验（必要时进行）

用氨基乙酸的回收率，以检查紫外消解是否工作正常。

先用校准标准溶液校准系统。然后，平行分析测定方法测量范围中间浓度（ $\rho(N) = 5.0\text{mg/L}$ ）配制的氨基乙酸溶液与硝酸钾溶液 I。测定的回收率应大于 95%。回收率计算公式： $m/n \times 100\%$ 。其中，m 表示氨基乙酸溶液的测定结果；n 表示硝酸钾溶液 I 的测定结果。

5.9.5 镉柱还原能力检验（必要时进行）

测试中关闭紫外灯，并用水代替消解试剂。按照与样品测定相同方式，分别测量氮含量相同（ $\rho(N) = 10.0\text{mg/L}$ ）的亚硝酸钾溶液和硝酸钾溶液 II。如果两个测定结果相差 10%以上，则需更换镉柱。

5.10 注意事项

5.10.1 所有玻璃器皿均应先用10%盐酸浸泡，用蒸馏水冲洗后再用无氨水冲洗。

5.10.2 为减小基线的噪声，试剂应保持澄清，必要时试剂应过滤。试剂和环境的温度会影响分析结果，应使冰箱贮存的试剂温度达到室温后再行分析，且分析过程室温应保持稳定。过硫酸钾消解溶液和四硼酸钠缓冲溶液低温下易结晶，带结晶的溶液容易堵塞试剂管，建议这两种试剂不放冰箱。

5.10.3 透析膜应保持湿润，如果透析膜易破裂，可在清洗系统时，在每升清洗水中加1滴表面活性剂（如Brij35）。

5.10.4 注意保护镉柱，系统清洗完毕应及时切断镉柱，以免空气进入。分析完毕后，应及时

将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中，防尘防湿。

5.10.5 分析管路每天分析完毕后应进行清洗。系统所有管路用水清洗30分钟后，按关机顺序关闭系统。必要时，为净化系统、去除管路藻类等污染，可用次氯酸钠（NaClO）溶液清洗管路30分钟，再用水清洗30分钟。

5.10.6 仪器的基线漂移主要是受试剂的质量和系统所处的环境条件影响，而一些硬件的状态（例如蠕动管泵老化程度、检测器受热、灯的状态、清洗程度等）也会有一定影响。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本方法验证单位通过筛选确定，分别选择在国内南方、北方5家使用流动分析仪较早、有丰富实践经验的单位进行验证工作。

参与方法验证的实验室有江阴市环境监测站、太湖流域水环境监测中心、吉林市环境保护监测站、天津市水环境监测中心、黄河流域水环境监测中心等组成，在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168 的规定，组织 5 家以上有资质的实验室进行验证。

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用高中低 3 种不同浓度的样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用国家有证标准物质（两种浓度，统一发放）进行分析测定确定准确度，对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定确定准确度，每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

(1) 按照方法验证方案准备方法验证报告表，和标样一起统一分发各验证单位。

(2) 与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关

要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168 的要求完成方法验证报告。

(3) 《方法验证报告》附后。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 标准实施建议

本标准规定的连续流动分析法（严格意义来说是连续流动分光光度分析法），其更适用于大批量样品的总氮分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，且快速、试剂消耗量少，可广泛应用于环境监测领域。通过本标准的制定，使我国环境分析方法中对于总氮的水质分析又多了一种选择，对于连续流动分析有一个统一的规范化的技术准则和依据，从而推动我国环境监测向智能化、自动化方向不断发展。

8 参考文献

- (1) HJ/T91-2002 地表水和污水监测技术规范
- (2) 王慧丽, 磺胺 / NEDD 流动分析法测定水中总氮[J], 中国测试技术, 2007, 33(3): 131-132
- (3) NEN6643 Water - Determination of nitrogen content after UV destruction by continuous flow analysis (CFA) and spectrophotometric detection
- (4) GB11894-89 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[s]
- (5) 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会。水和废水监测分析方法[M]。(第四版)。北京：中国环境科学出版社，2002。
- (6) HJ/T199-2005水质总氮的测定 气相分子吸收光谱法
- (7) 美国环保局，水和废水检测的标准方法，EPA 600/R-93-100，1993年3月出版，方法353.2
- (8) 美国环保局，水和废水检测的标准方法，EPA 600/R-93-100，1993年3月出版，方法351.1
- (9) 美国环保局，水和废水检测的标准方法，EPA 600/R-93-100，1993年3月出版，方法351.2
- (10) ISO 29441 Water quality - Determination of total nitrogen after UV digestion - Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection(DRAFT)
- (11) SKALAR METHODS Catnr.475-424 连续流动分析方法在线紫外消解测定水中总氮

附

方法验证报告

方法名称：水质 总氮的测定 连续流动分析法

项目主编单位：苏州市环境监测中心站

项目负责人及职称：吕清 高级工程师

通讯地址：苏州市三香路102号 电话：051268338039

报告编写人及职称：吕清（高级工程师）杨倩（工程师）

报告日期：2009 年 8 月 20 日

1 原始测试数据:

1.1 实验室基本情况

附表 1. 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
江阴市环境监测站	1	陆野	助理工程师	水质总氮的测定连续流动分析法
		黄振荣	工程师	
太湖流域水环境监测中心	2	徐兆安	高级工程师	
		徐洁 邓贤敏		
吉林市环境保护监测站	3	金玉梅	助理工程师	
		崔世荣	助理工程师	
天津市水环境监测中心	4	刘倩	工程师	
		刘光学	工程师	
黄河流域水环境监测中心	5	李兵	工程师	
		周文娟	工程师	

附表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
江阴市环境监测站	连续流动分析仪	SAN++5000	正常
太湖流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN++	正常
吉林市环境保护监测站	连续流动分析仪	SAN++5000	正常
天津市水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN++5000	正常
黄河流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN++	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 3 方法检出限、测定下限测试数据汇总表（原始数据） 单位: mg/L

实验 室号	测定值							\bar{x}_i	S_i	检 出 限	测 定 下 限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.141	0.134	0.138	0.127	0.145	0.129	0.125	0.134	0.0075	0.024	0.096
2	0.187	0.212	0.192	0.204	0.191	0.213	0.182	0.197	0.012	0.038	0.152
3	0.127	0.117	0.105	0.107	0.113	0.111	0.106	0.112	0.0078	0.024	0.096
4	0.095	0.095	0.111	0.119	0.104	0.119	0.109	0.107	0.010	0.031	0.124
5	0.036	0.043	0.045	0.047	0.039	0.048	0.044	0.043	0.0043	0.014	0.056

1.3 方法精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C, 其中C为方法的测定上限浓度, 即1mg/L)下的方法精密度数据分别见附表4、附表5和附表6。

附表4 精密度测试数据汇总表 (0.1C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.984	1.01	1.05	0.977	0.973	1.05	1.01	0.035	3.52
2	1.056	1.055	1.054	1.067	1.066	1.062	1.06	0.0058	0.54
3	0.999	1.011	1.064	1.068	1.004	1.043	1.03	0.031	3.01
4	1.042	1.065	0.929	0.825	0.894	0.924	0.947	0.091	9.62
5	1.083	1.097	1.092	1.031	1.032	1.032	1.061	0.033	3.07

附表5 精密度测试数据汇总表 (0.5C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	4.93	4.90	5.19	4.97	5.00	4.96	4.99	0.103	2.06
2	5.253	5.03	5.172	5.284	5.29	5.287	5.22	0.103	1.97
3	4.856	4.899	4.879	4.909	4.873	4.924	4.89	0.025	0.51
4	5.017	4.764	4.834	5.145	5.244	5.213	5.04	0.201	3.99
5	5.141	5.157	5.192	5.072	5.117	5.098	5.13	0.043	0.84

附表6 精密度测试数据汇总表 (0.9C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	9.27	9.32	9.32	9.28	8.97	8.89	9.18	0.193	2.10
2	9.304	9.173	9.388	9.44	9.433	8.906	9.27	0.206	2.22
3	8.869	8.954	8.945	8.957	8.942	8.95	8.94	0.033	0.37
4	9.224	9.319	9.271	9.309	9.281	9.192	9.27	0.049	0.53
5	9.102	9.108	9.206	9.131	9.151	9.165	9.14	0.039	0.43

1.4 方法准确度测试数据

5家验证单位对至少2不同浓度水平的有证标准物质进行测定,测试数据分别见表7、表8。5家验证实验室对实际样品进行加标分析,5家验证单位自选3个不同浓度的实际水样,每一个水样取平行双份,其中一份不加标准溶液,另外一份加入标准溶液(加标量为样品含量的0.5~2倍,但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定6次。测试数据分别见附表9、附表10、附表11。

附表 7 有证标准物质测试数据 (原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
1	0.501	0.496	0.499	0.508	0.493	0.503	0.500	-1.0	0.505 \pm 0.062 (编号 203220)
2	0.536	0.518	0.522	0.521	0.546	0.495	0.523	3.6	
3	0.487	0.501	0.491	0.495	0.508	0.513	0.499	-1.2	
4	0.507	0.525	0.488	0.516	0.511	0.485	0.505	0.0	
5	0.494	0.501	0.501	0.471	0.464	0.475	0.491	-2.8	

附表 8 有证标准物质测试数据 (原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}_i	$RE_i\%$	有证标准物质 $\mu \pm$ 范围
1	2.96	3.07	3.05	3.09	2.97	3.08	3.04	1.7	2.99 \pm 0.16 (编号 203219)
2	3.128	3.128	3.114	3.108	3.104	3.101	3.11	4.0	
3	3.063	3.066	3.138	3.091	3.079	3.067	3.08	3.0	
4	2.931	2.958	2.954	2.917	3.127	3.175	3.01	0.7	
5	3.133	3.122	3.127	3.111	3.042	3.08	3.10	3.7	

附表 9 实际样品 1 加标测定数据汇总表 (原始数据)

单位 (mg/L)

实验室号	样品 1	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	2.88	2.85	2.76	2.79	2.95	2.91	2.86	/	2.00	104.5
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	4.95		
2	样品	2.626	2.628	2.628	2.611	2.605	2.597	2.62	/	2.00	92.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	4.70		
3	样品	0.433	0.452	0.44	0.429	0.434	0.44	0.438	/	0.50	107.4
	加标样品	0.986	0.956	0.974	0.998	0.978	0.958	/	0.975		
4	样品	2.572	2.625	2.649	2.658	2.661	2.686	2.64	/	2.00	95.5
	加标样品	4.551	4.554	4.551	4.554	4.551	4.554	/	4.55		
5	样品	0.203	0.198	0.218	0.228	0.216	0.214	0.213	/	0.30	97.0
	加标样品	0.462	0.473	0.477	0.537	0.534	0.542	/	0.504		

附表 10 实际样品 2 加标测定数据汇总表 (原始数据)

单位 (mg/L)

实验室号	样品 2	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	4.59	4.55	4.69	4.61	4.72	4.56	4.62	/	3.00	98.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	7.57		
2	样品	5.087	5.092	5.095	5.161	5.132	5.136	5.12	/	4.00	97.2
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	9.01		
3	样品	3.19	3.22	3.22	3.16	3.20	3.20	3.20	/	2.00	105.0
	加标样品	5.27	5.32	5.36	5.32	5.25	5.30	/	5.30		
4	样品	3.169	3.192	3.298	3.199	3.125	3.125	3.18	/	3.00	102.3
	加标样品	6.195	6.31	6.195	6.31	6.195	6.31	/	6.25		
5	样品	3.199	3.212	3.207	3.179	3.151	3.144	3.18	/	2.00	94.5
	加标样品	5.045	5.069	5.099	5.133	5.032	5.042	/	5.07		

附表 11 实际样品 3 加标测定数据汇总表 (原始数据)

单位 (mg/L)

实验室号	样品 3	测定值									
		1	2	3	4	5	6	\bar{x}_i	\bar{y}_i	μ	$P_i\%$
1	样品	6.95	7.03	6.99	6.87	7.11	7.08	7.00	/	3.00	105.3
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	6.66		
2	样品	8.893	8.906	8.803	8.793	8.795	8.903	8.85	/	4.00	96.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	8.26		
3	样品	5.31	5.32	5.35	5.32	5.38	5.34	5.34	/	5.00	97.2
	加标样品	10.18	10.15	10.27	10.26	10.34	10.15	/	10.2		
4	样品	3.078	3.074	3.075	3.047	3.057	3.038	3.06	/	2.00	109.5
	加标样品	5.137	5.356	5.137	5.356	5.137	5.356	/	5.25		
5	样品	3.099	3.112	3.208	3.166	3.152	3.139	3.15	/	4.00	97.0
	加标样品	7.018	7.006	7.066	7.06	7.04	7.017	/	7.03		

注: 1 号、2 号实验室做加标回收是将原样品稀释一倍后加标。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 12 方法检出限、测定下限汇总表

单位 (mg/L)

实验室号	试样	
	检出限	测定下限
1	0.024	0.096
2	0.038	0.152
3	0.024	0.096
4	0.031	0.124
5	0.014	0.056

结论: 5 家实验室验证结果表明, 本方法的检出限能达到 0.04 mg/L, 测定下限为 0.16 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 13 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (1.0mg/L) 1			浓度 2 (5.0mg/L)			浓度 3 (9.0mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	1.01	0.035	3.52	4.99	0.103	2.06	9.18	0.193	2.10
2	1.06	0.0058	0.54	5.22	0.103	1.97	9.27	0.206	2.22
3	1.03	0.031	3.01	4.89	0.025	0.51	8.94	0.033	0.37
4	0.947	0.091	9.62	5.04	0.201	3.99	9.27	0.049	0.53
5	1.061	0.033	3.07	5.13	0.043	0.84	9.14	0.039	0.43
\bar{x}	1.02			5.06			9.15		
S'	0.047			0.13			0.14		
RSD'	4.6			2.5			1.5		
重复性限 r	0.13			0.32			0.36		
再现性限 R	0.18			0.46			0.50		

结论: 5 家实验室验证结果表明, 本方法精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 14 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1		标准物质 2	
	\bar{x}_i	$RE_i\%$	\bar{x}_i	$RE_i\%$
1	0.500	-0.99	3.04	1.7
2	0.523	3.6	3.11	4.0
3	0.499	-1.2	3.08	3.0
4	0.505	0.0	3.01	0.7
5	0.491	-2.8	3.10	3.7
$\overline{RE}\%$	-0.28		2.6	
$S_{\overline{RE}}$	2.4		1.4	

结论: 5 家实验室对浓度为 $0.505 \pm 0.062\text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定, 最终误差为 $(-0.28 \pm 4.8)\%$, 对浓度为 $2.99 \pm 0.16\text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定, 最终误差为 $(2.6 \pm 2.8)\%$ 。

附表 15 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	104.5	98.3	105.3
2	92.0	97.2	96.0
3	107.4	105.0	97.2
4	95.5	102.3	109.5
5	97.0	94.5	97.0
$\bar{P}\%$	99.3	99.5	101.0
$S_{\bar{P}}$	6.4	4.2	6.0

结论：5 家实验室验证结果表明，加标加收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，能达到方法检出限0.04mg/L，测定下限0.16 mg/L的要求。方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为92%~107.4%，能满足方法特性指标要求。